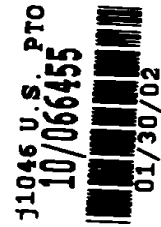


中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA



茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder：

申 請 日：西元 2001 年 09 月 20 日  
Application Date

申 請 案 號：090123251  
Application No.

申 請 人：王春山  
Applicant(s)

局 長  
Director General

陳 明 邦

發文日期：西元 2001 年 11 月 23 日  
Issue Date

發文字號：09011018156  
Serial No.

申請日期	90.9.20
案 號	90123251
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含磷基團的難燃硬化劑、難燃環氧樹脂半固化物及固化物
	英 文	Phosphorus Group Containing Flame Retardant Hardener, Advanced Epoxy Resins and Cured Epoxy Resins Thereof
二、發明 人	姓 名	王春山 謝正悅 林慶炫
	國 籍	中華民國
	住、居所	台南市崇德二街6巷43號 台南市崇德二街6巷43號 台南市大學路1號 成功大學化工系
三、申請人	姓 名 (名稱)	王春山
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	台南市崇德二街6巷43號
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 含磷基團的難燃硬化劑、難燃環氧樹脂半固化物及固化物)

本發明揭示將一含磷剛硬基團鍵結於丙二酚 (Bisphenol-A, BPA), 二胺基二苯甲烷 (Diamonodiphenyl methane, DDM), 二胺基二苯磺 (Diaminodiphenyl sulfone, DDS), 三聚氰胺 (melamine, MA) 及氰胍 (dicyandiamide, DICY) 形成可作為環氧樹脂的耐燃劑或難燃硬化劑, 進而可被用於形成難燃環氧樹脂固化物作為封裝材及印刷電路板之用, 其中鍵結於丙二酚的含磷環氧樹脂硬化劑可與環氧樹脂製備成半固化物 (advanced epoxy resin), 可被用於含浸玻璃纖維, 再經加熱硬化後, 形成難燃積層板 (FR-4), 作為印刷電路板之用。

英文發明摘要 (發明之名稱： )

Phosphorus Group Containing Flame Retardant  
Hardener, Advanced Epoxy Resins and Cured  
Epoxy Resins Thereof

The present invention discloses a flame retardant agent and a flame retardant curing agent for epoxy resins by incorporating a rigid phosphorus group to bisphenol-A (BPA), diamonodiphenyl methane (DDM), diaminodiphenyl sulfone (DDS), melamine (MA) and dicyandiamide (DICY), which can be used in the preparation of cured flame retardant epoxy resin in the semiconductor encapsulation and printed circuit board applications. The bisphenol-A containing rigid phosphorus group can be reacted with an excess amount of epoxy resin to form an advanced epoxy resin. A flame retardant laminated substrate (FR-4) of the printed circuit board can be prepared by impregnating a glass fiber with the advance epoxy resin and curing the impregnated composite by heating.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☒無主張優先權  
(本案在提出中華民國專利申請前尚未提出國外專利申請案)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

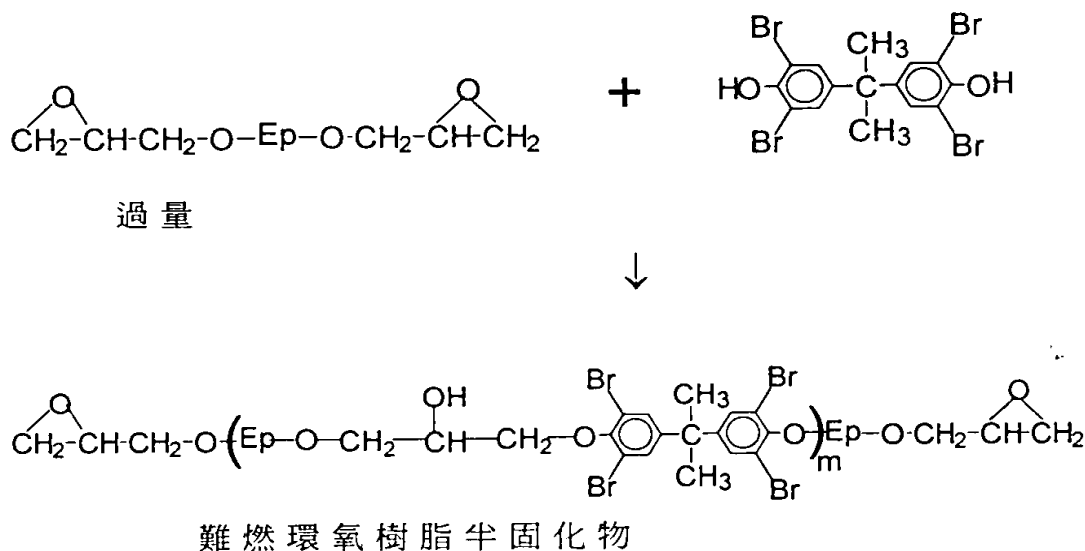
## 五、發明說明 ( 1 )

### 發明背景

一般作為環氧樹脂半固化物及固化物用的硬化劑有以下：如酚醛樹脂 (phenol-formaldehyde novolac)，氰胍 (dicyandiamide)，甲基雙苯氨 (methylenedianiline)，雙胺基雙苯磺 (diaminodiphenyl sulfone)，酞酸酐 (phthalic anhydride)，六氫化酞酸酐 (hexahydrophthalic anhydride) 等等，惟單獨使用以上之硬化劑所製造而成的半固化物及固化物並不具有難燃性，無法達到環保要求更無法對生命形成保障。因此目前工業界賦予難燃性的難燃劑大多以使用含鹵素 (尤其是溴化物) 難燃基團為主。

難燃環氧樹脂半固化物 (Advanced epoxy resin) 一般都是使用四溴化丙二酚與過量的環氧樹脂反應形成，例如美國專利 U.S.300495 (1961)，3058946 (1962)，3294742 (1966)，3929908 (1975)，3956403 (1976)，3974235 (1976)，3989531 (1976)，4058507 (1977)，4104257 (1978)，4170711 (1979) 與 4647648 (1987)。兩末端帶環氧基的半固化物可被用於含浸玻璃纖維後，再經加熱硬化為最常用的難燃積層板 (FR-4)，為印刷電路板之用。另一方面，四溴化丙二酚也與其他環氧樹脂硬化劑混合，用以固化環氧樹脂，賦予環氧樹脂固化物 (Cured epoxy resin) 難燃性，為半導體封裝材料之用。四溴化丙二酚與過量的環氧樹脂反應方程式如下所示：

## 五、發明說明(2)

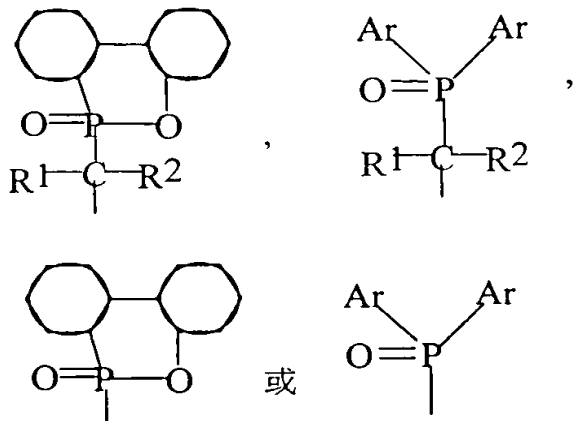


其中  $0 < m < 10$ ，Ep 為環氧樹脂主鏈。

惟鹵素難燃劑在燃燒時會產生刺激性、腐蝕性有害氣體。而小分子抑燃劑常導致機械性質降低及光分解作用，而使材料劣化，同時抑燃劑在材料中遷移與揮發現象，也會降低材料物性及難燃效果。

## 發明要旨

本發明揭示(一)將下列含磷剛硬基團：

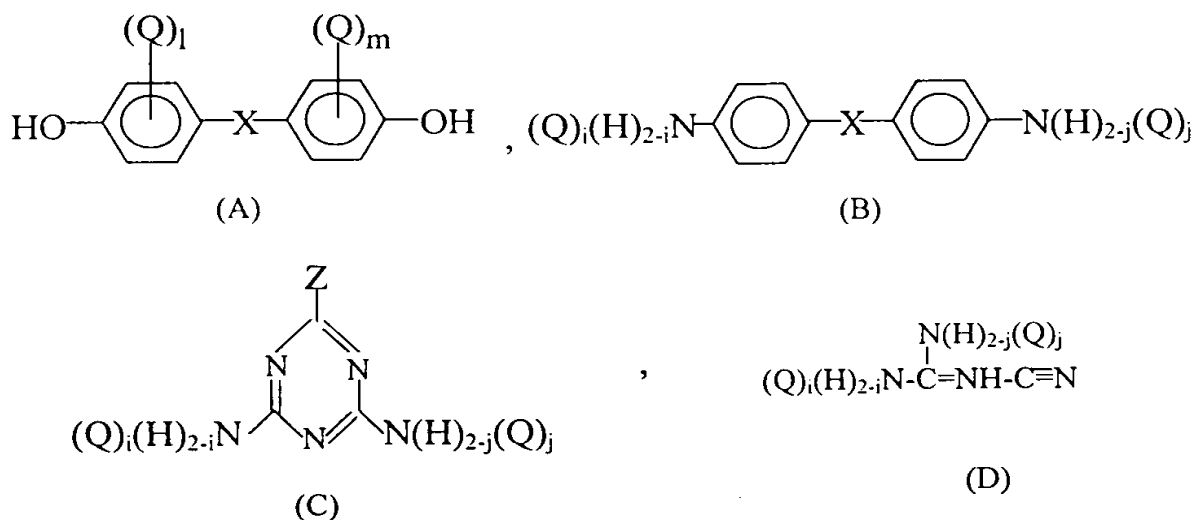


## 五、發明說明 ( 3 )

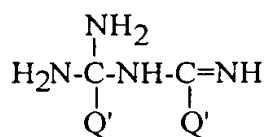
其中  $R^1$ ,  $R^2$  及 Ar 被定義於下文，鍵結於丙二酚 (Bisphenol-A, BPA)，二胺基二苯甲烷 (Diamonodiphenyl methane, DDM)，二胺基二苯磺 (Diaminodiphenyl sulfone, DDS)，三聚氰胺 (melamine, MA) 及 氰胍 (dicyandiamide, DICY) 形成可作為環氧樹脂的耐燃劑或難燃硬化劑，進而可被用於形成難燃環氧樹脂固化物作為封裝材用；及 (二) 鍵結於丙二酚的新穎含磷環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂製備成含磷半固化物 (advanced epoxy resin)，經硬化後，形成新穎含磷難燃環氧樹脂固化物 (Cured epoxy resin)，作為電路板基材用。

## 發明詳細說明

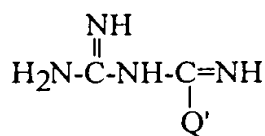
依據本發明內容而合成的一種含磷化合物，其具有一選自下列 (A) 至 (I) 式所組成族群的化學結構：



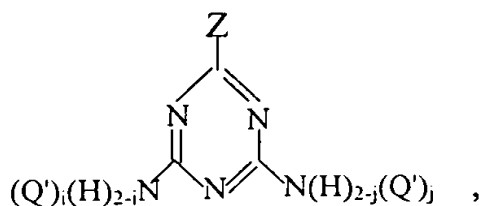
## 五、發明說明(4)



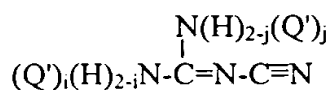
(E)



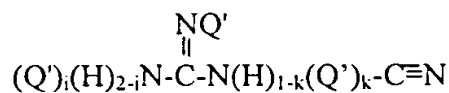
(F)



(G)

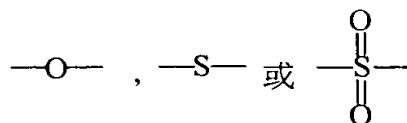
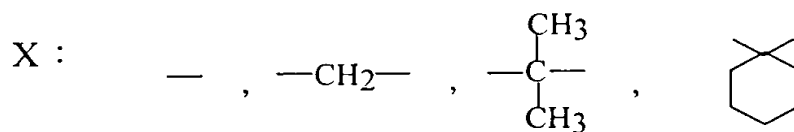
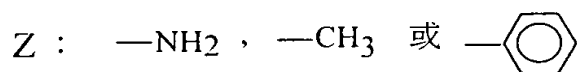


(H)



(I)

其中  $l$  及  $m$  分別為 0, 1 或 2, 且  $l + m > 0$ ;  $i$  及  $j$  分別為 0, 1 或 2, 且  $0 < i + j < 4$ ;  $k$  為 0 或 1, 且  $i + k < 3$ ;

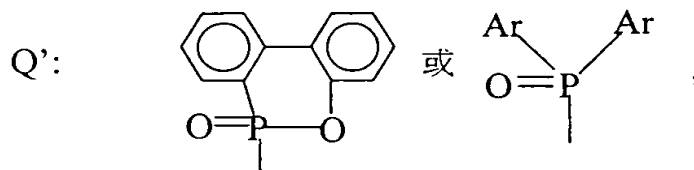
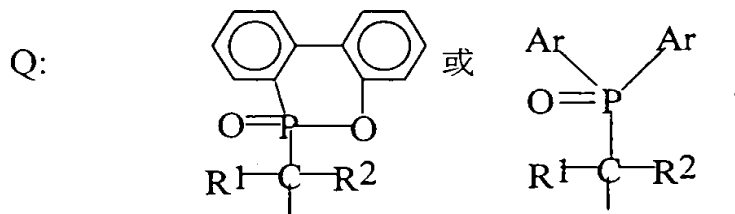


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

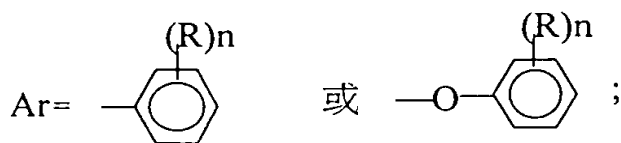
裝 · 訂 · 線



## 五、發明說明(5)



其中R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分別為H, C1~C18直鏈或支鏈烷基, C6~C18的芳香基, 取代芳香基, 芳香甲基, 取代芳香甲基;



其中R= C1~C4烷基或C6~C18芳香基; 及n為0至5的整數。

較佳的, 本發明的含磷化合物具有式(A)的化學結構。  
較佳的, 本發明的含磷化合物具有式(B)的化學結構。  
較佳的, 本發明的含磷化合物具有式(C)的化學結構。  
較佳的, 本發明的含磷化合物具有式(D)的化學結構。  
較佳的, 本發明的含磷化合物具有式(E)或(F)的化學結構。

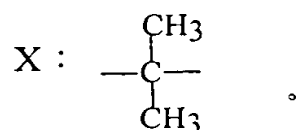
較佳的, 本發明的含磷化合物具有式(G)的化學結構。  
較佳的, 本發明的含磷化合物具有式(H)或(I)的化學結構。

## 五、發明說明( 6 )

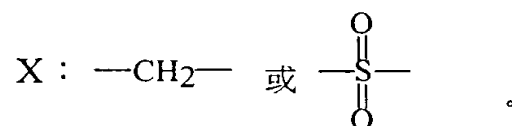
構。

較佳的， $R^1$ 及 $R^2$ 為H。較佳的， $n$ 為0。

當本發明的含磷化合物具有(A)的化學結構時，較佳的



當本發明的含磷化合物具有(B)的化學結構時，較佳的



當本發明的含磷化合物具有(A)-(F)的化學結構時，較佳的，Ar為苯氧基。

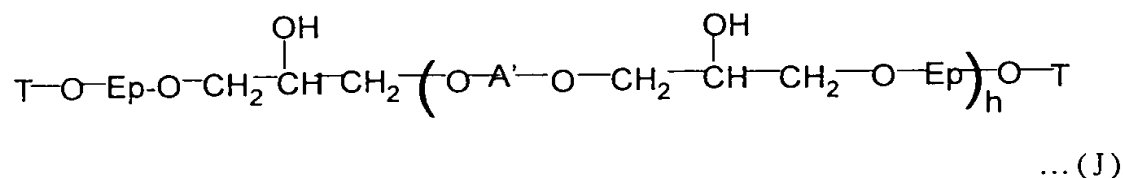
當本發明的含磷化合物具有(G)-(I)的化學結構時，較佳的，Ar為苯基。

較佳的， $i$ 及 $j$ 為0或1。

較佳的， $Z: -\text{NH}_2$ 。

較佳的， $k$ 為0

本發明亦揭示一種具有含磷基團的難燃環氧樹脂半固化物(Advanced epoxy resin)與固化物(cured epoxy resin)，其具有下列化學結構式(J)：



式中：

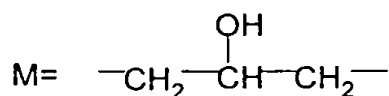
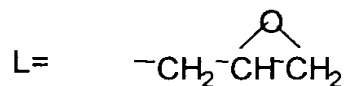
$0 < h < 10$ ；

$\text{T} = \text{L}$ 或 $\text{M}$ ，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

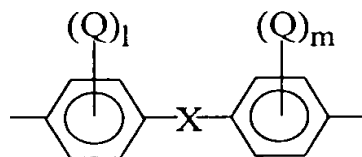
裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(7)



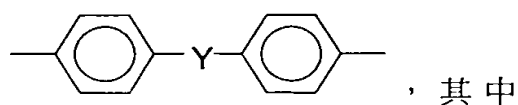
當  $T = L$  時，式(J)為環氧樹脂半固化物，當  $T = M$  時，式(J)為環氧樹脂固化物；

A' 為

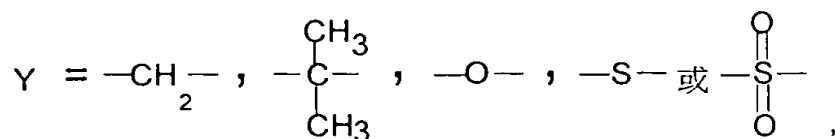


其中 Q, X, l 及 m 的定義同上；

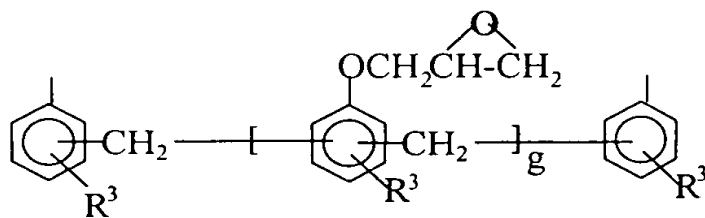
Ep 為



，其中



或 Ep 為具有下式之酚醛清漆環氧樹脂的主鏈



其中  $R^3$  為氫或  $\text{CH}_3$ ，及  $g$  為 1 至 6 的整數。

較佳的，本發明的難燃環氧樹脂半固化物與固化物(J)中的 Ep 為

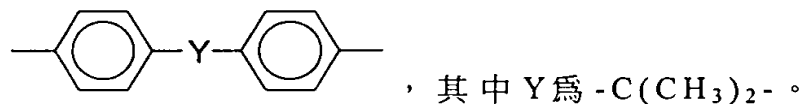
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

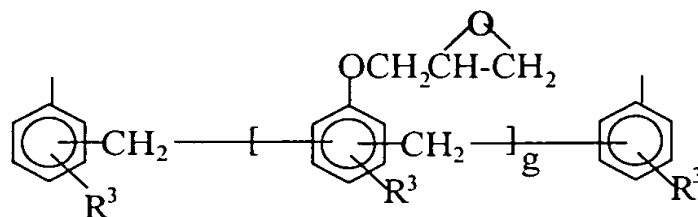
訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

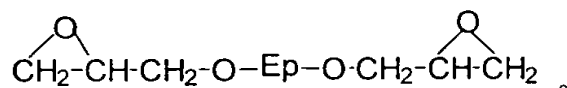


較佳的，本發明的難燃環氧樹脂半固化物與固化物(J)中的Ep為具有下式之酚醛清漆環氧樹脂主鏈



其中  $\text{R}^3$  為  $\text{CH}_3$ 。

本發明的難燃環氧樹脂半固化物(J)的一合適製備方法包含將式(A)的含磷化合物與過量的具有下式的環氧樹脂反應：

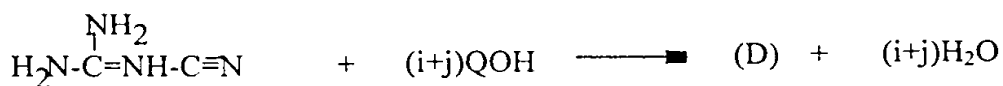
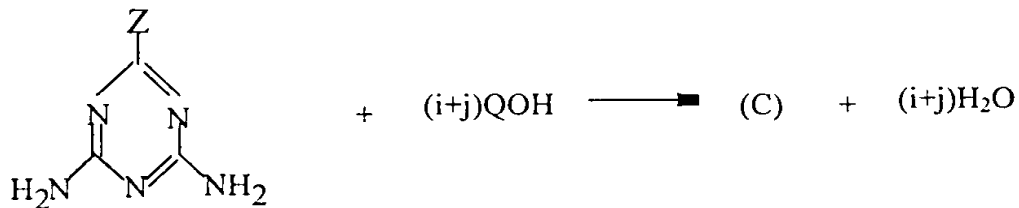
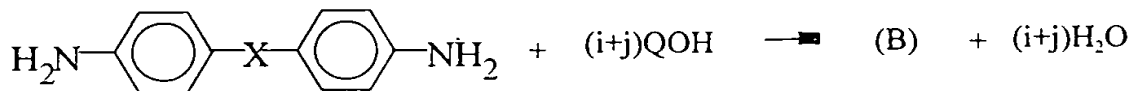
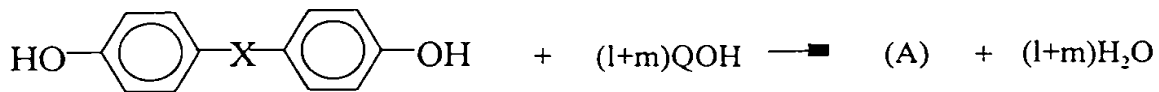


本發明的含磷化合物(A)-(I)，當其含有多個活性氫官能基時，其可用作環氧樹脂的難燃硬化劑；而當其只含有一個活性氫官能基時，其可用作環氧樹脂的難燃劑。

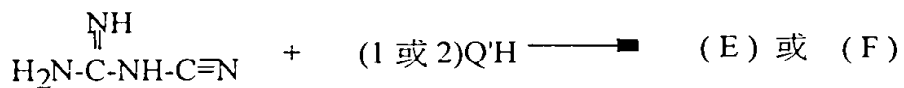
適合製備本發明的含磷化合物(A)-(I)的方法包括(但不限於)以下反應式所代表的方法：

化合物(A)-(D)：具含磷基團取代基之丙二酚，二胺基二苯甲烷，二胺基二苯砵，三聚氰胺，氰脲(Substituted BPA，DDM，DDS，MA及DICY type)：

## 五、發明說明 ( 9 )



化合物(E)及(F): 氰胍加成型(Dicyandiamide addition product type)

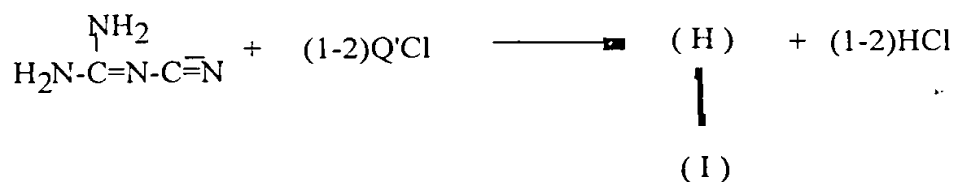
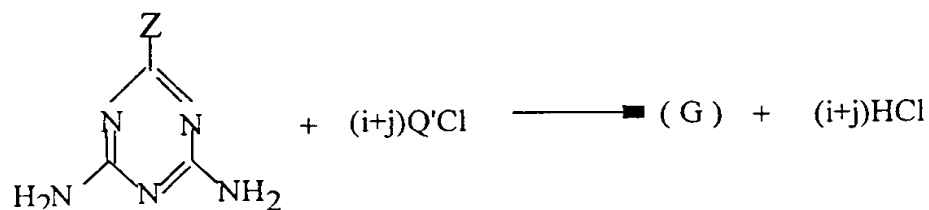


化合物(G)-(I): 具取代基三聚氰胺與氰胍型(Substituted Melamine and Dicyandiamide type)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

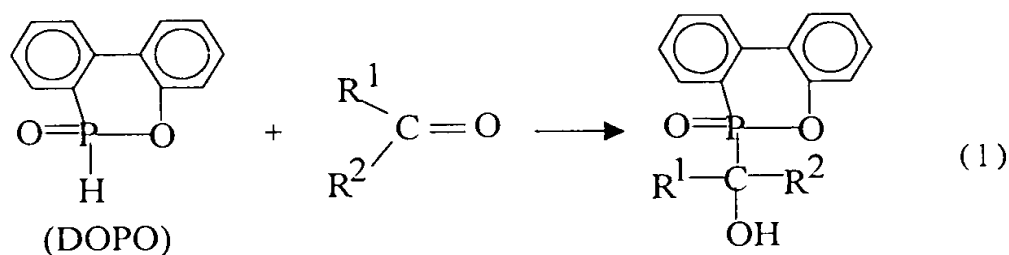
裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 10 )



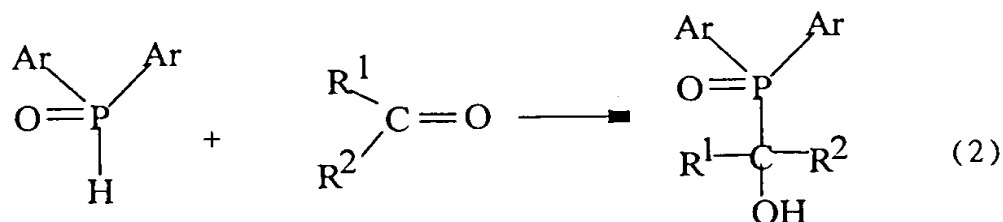
前述反應式中的 l, m, i, j, k, Z, X, Q 及 Q' 的定義同上。

適合製備前述反應式中的 QOH 反應物的反應式 (1)-(2) 被表示於下：



反應式 (1) 中的 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 的定義同上。當反應式 (1) 中的 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 為氫時，所製得的產物為 [2-(6-氧化-6H-二苯駢 <c,e><1,2> 氧-磷醯-6-基) 甲醇]

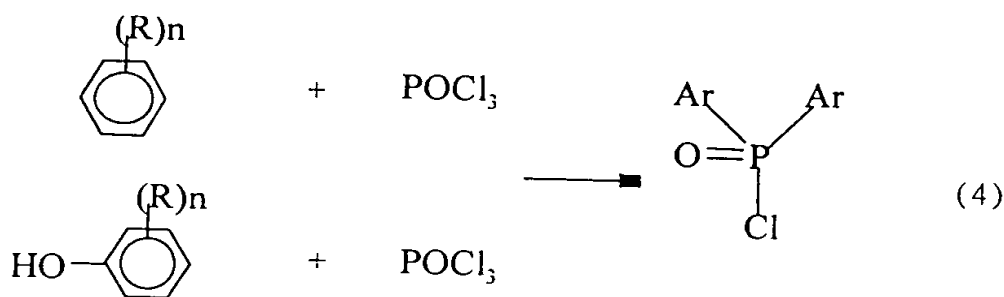
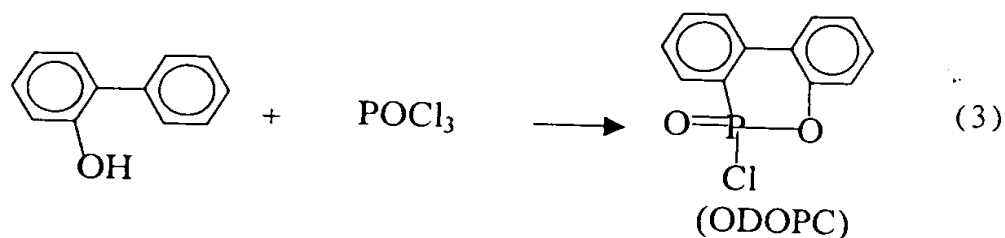
[2-(6-oxid-6H-dibenz<c,e><1,2>oxa-phosphorin-6-yl) methanol] (簡稱 ODOPM)



## 五、發明說明 ( 11 )

反應式(2)中的 $R^1$ ,  $R^2$ 及Ar的定義同上。當反應式(2)中的 $R^1$ 及 $R^2$ 為氫，及Ar為苯氧基時，所製得的產物為二苯氧磷醯甲醇(diphenoxy phosphoryl methanol) (簡稱DPOM)。

一適合前述反應式中的Q'Cl反應物的反應式(3)-(4)被表示於下：



反應式(4)中的R, n及Ar的定義同上。當反應式(4)中的R為氫，及Ar為苯基時，所製得的產物為二苯磷醯氯(diphenyl phosphoryl chloride, 簡稱DPC)。

本發明同時提供一種含磷難燃環氧樹脂固化物，其係將本發明的含磷化合物，或本發明的含磷化合物與習知環氧樹脂硬化劑的混合物，與一環氧樹脂或一環氧樹脂半固化物在熔融狀態進行硬化反應而製備。所形成的難燃環氧樹脂固化物適於作為製造電路板之纖維補強樹脂的基材(Matrix)樹脂及半導體封裝材料之用。

較佳地，該習知的環氧樹脂硬化劑係選自由酚醛樹脂

## 五、發明說明 ( 12 )

(phenol-formaldehyde novolac)，雙氰雙醯胺(dicyandiamide)，甲基雙苯氨(methylenedianiline)，雙胺基雙苯磺(diaminodiphenyl sulfone)，酞酸酐(phthalic anhydride)，及六氫化酞酸酐(hexahydrophthalic anhydride)所組成之族群。

較佳地，本發明的難燃環氧樹脂固化物，係使用與該環氧樹脂或環氧樹脂半固化物相同當量的硬化劑，及在一高於150°C的溫度的條件下進行硬化反應而製備。

較佳地，本發明難燃環氧樹脂固化物具有0.5-30重量%，更較佳地，0.5-5重量%的磷。

較佳地，本發明難燃環氧樹脂固化物係在一環氧樹脂硬化促進劑存在下及每100重量份的該難燃環氧樹脂或環氧樹脂半固化物使用0.01-2.0重量份的環氧樹脂硬化促進劑進行硬化反應而製備。一合適的環氧樹脂硬化促進劑為三苯基磷，氯化乙基三酚基鎂(ethyltriphenyl phosphonium chloride)二甲基咪唑(2-methylimidazole)及二乙基四甲基咪唑(2-ethyl-4-methylimidazole)。

適合用於本發明的環氧樹脂可為習知的環氧樹脂例如丙二酚A (bisphenol A)、雙酚F (bisphenol F)、雙酚S (bisphenol S)、雙酚(biphenol)等之雙環氧化合物；以及酚醛清漆環氧樹脂(phenol formaldehyde novolac epoxy)、甲酚醛清漆環氧樹脂(cresol formaldehyde novolac epoxy)等官能基數4-18之多環氧樹脂或其混合物。

適合用於本發明的環氧樹脂半固化物係使用一習知環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 13 )

氧樹脂硬化劑與一過量的環氧樹脂在熔融狀態或在一共同溶劑中進行反應而製備。

本發明可藉下列實施例被進一步瞭解，該等實施例在此僅作為說明之用，而非用以限制本發明範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 14 )

## 硬化劑之製備

i. 具取代基丙二酚，二胺基二苯甲烷，二胺基二苯砜，三聚氰胺，氰肱型環氧樹脂硬化劑之製備

製備例 1-A ( P-1-A, ODOPM-BPA-A ) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (228g) 之丙二酚 (bisphenol-A, BPA)，先將溫度升高至 170°C 開始攪拌，至 BPA 完全溶解，再加入 0.7 g (0.3 wt%) 醋酸鉀，然後慢慢加入 1 莫耳 (246g) 的 [2-(6-氧化-6H-二苯駢<c,e><1,2>氧-磷醯-6-基) 甲醇]

[2-(6-oxid-6H-dibenz<c,e><1,2>oxa-phosphorin-6-yl) methanol] (簡稱 ODOPM)，等 ODOPM 完全加入後，並將溫度慢慢升高至 220°C，再脫水反應 6 小時。將反應生成物溶解於環己酮 (cyclohexanone)，用水清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得 P-1-A (P-1-A, ODOPM-BPA-A)，軟化點 125~132°C，產率 98%，磷含量 6.79%。

製備例 1-B (P-1-B, ODOPM-BPA-B) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (228g) 之丙二酚 (bisphenol-A, BPA)，先將溫度升高至 170°C 開始攪拌，至 BPA 完全溶解，再加入 1.14 g (0.5 wt%) 醋酸鉀，然後慢慢加入 1.5 莫耳 (369g) 的 ODOPM，等 ODOPM 完全加入後，並將溫度慢慢升高至 220

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 15 )

℃，再脫水反應8小時。將反應生成物溶解於環己酮，用水清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得P-1-B (P-1-B, 1.5 ODOPM-BPA-B)，軟化點136~140℃，產率96%，磷含量8.16%。

### 製備例 1-C (P-1-C, ODOPM-BPA-C)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(228g)之丙二酚(bisphenol-A, BPA)，先將溫度升高至170℃開始攪拌，至BPA完全溶解，再加入1.14 g (0.5 wt%)醋酸鉀，然後慢慢加入2莫耳(492g)的ODOPM，等ODOPM完全加入後，並將溫度慢慢升高至220℃，再脫水反應10小時。將反應生成物溶解於環己酮，用水清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得P-1-C (P-1-C, 2.0 ODOPM-BPA-C)，軟化點143~148℃，產率92%，磷含量9.06%。

### 製備例 2 (P-2, DPOM-BPA)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(228g)之丙二酚(bisphenol-A, BPA)先將溫度升高至170℃開始攪拌，至BPA完全溶解，再加入0.7 g (0.3 wt%)醋酸鉀。然後慢慢加入1莫耳(264g)的二苯氧磷醯甲醇(diphenoxy phosphoryl methanol) (簡稱DPOM)，等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 16 )

DPOM完全加入後，並將溫度升高至220℃，再脫水反應8小時，將反應生成物溶解於環己酮，用水清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得P-2 (P-2, ODOPM-BPA)，軟化點118~124℃，產率98%，磷含量6.54%。

### 製備例3 (P-3, ODOPM-DDM)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(198g)之二胺基二苯甲烷(diaminodiphenylmethane，簡稱DDM)先將溫度升高至170℃開始攪拌，至DDM完全溶解，再加入0.7 g (0.3 wt%)醋酸鉀，然後慢慢加入1莫耳(246g)的ODOPM，等ODOPM完全加入後，並將溫度升高至220℃，再脫水反應8小時，將反應生成物溶解於環己酮，用水清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得P-3 (P-3, ODOPM-DDM)，軟化點145~149℃，產率98%，磷含量7.28%，氮含量6.57%。

### 製備例4 (P-4, DPOM-DDM)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(198g)之DDM先將溫度升高至170℃開始攪拌，至DDM完全溶解，再加入0.7g(0.3wt%)醋酸鉀，然後慢慢加入1莫耳(264g)的DPOM，等DPOM完全加入後，並將溫度升高至220℃，再脫水反應8小時，將反應生成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 17 )

溶解於環己酮，用水清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得 P-4 (P-4, DPOM-DDM)，軟化點 136~141℃，產率 98%，磷含量 4.32%，氮含量 6.31%。

### 製備例 5 (P-5, ODOPM-DDS)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (248g) 之二胺基二苯磺 (diaminodiphenyl sulfone, 簡稱 DDS) 先將溫度升高至 180℃ 開始攪拌，至 DDS 完全溶解，再加入 0.7 g (0.3 wt%) 醋酸鉀然後慢慢加入 1 莫耳 (246g) 的 ODOPM，等 ODOPM 完全加入後，並將溫度升高至 220℃，再脫水反應 8 小時，將反應生成物溶解於環己酮，用水清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得 P-5 (P-5, ODOPM-DDS)，軟化點 147~152℃，產率 92%，磷含量 6.51%，氮含量 5.88%。

### 製備例 6 (P-6, DPOM-DDS)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (248g) 之二胺基二苯磺 (diaminodiphenyl sulfone, DDS) 先將溫度升高至 180℃ 開始攪拌至 DDS 完全溶解，再加入 0.7 g (0.3 wt%) 醋酸鉀，然後慢慢加入 1 莫耳 (264 g) 的 DPOM，等 DPOM 完全加入後，並將溫度升高至 220℃，再脫水反應 8 小時，將反應生成物溶解於環己酮，用水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

清洗多次，再於真空下蒸乾溶劑得 P-6 (P-6, DPOM-DDS)，軟化點 141~146℃，產率 92%，磷含量 6.28%，氮含量 5.67%。

## 製備例 7 (P-7, ODOPM-MA)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，1 莫耳 (126g) 之三聚氰胺 (Melamine, 簡稱 MA) 及 500 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺 (N,N-dimethylacetamide, 簡稱 DMAc)，將溫度升高至 90℃ 開始攪拌，至 MA 完全溶解，再加入 0.63 g 醋酸鉀，然後慢慢加入 1 莫耳 (246g) 的 ODOPM，等 ODOPM 完全加入後，並將溫度升高至 168℃，再反應 8 小時，冷卻過濾，乾燥得 P-7 (P-7, ODOPM-MA)，軟化點 129~134℃，產率 98%，磷含量 8.76%，氮含量 23.73%。

## 製備例 8 (P-8, DPOM-MA)：

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，1 莫耳 (126g) 之三聚氰胺 (Melamine) 及 500 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)，先將溫度升高至 90℃ 開始攪拌，至 MA 完全溶解，再加入 0.63 g 醋酸鉀，然後慢慢加入 1 莫耳 (264g) 的 DPOM，等 DPOM 完全加入後，並將溫度升高至 168℃，再反應 8 小時，冷卻過濾，乾燥得 P-8 (P-8, ODOPM-MA)，軟化點 124~130℃，產率 98%，磷含量 8.33%，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 19 )

氮含量 22.58%.

### 製備例 9 (P-9, ODOPM-DICY):

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (86g) 之氰胍 (Dicyandiamide, 簡稱 DICY) 及 500 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)，先將溫度升高至 90℃ 開始攪拌，至 DICY 完全溶解，再加入 0.6g 醋酸鉀，然後慢慢加入 1 莫耳 (246g) 的 ODOPM，等 ODOPM 完全加入後，並將溫度升高至 168℃，再反應 8 小時，冷卻過濾，乾燥得 P-9 (P-9, ODOPM-DICY)，軟化點 138~143℃，產率 98%，磷含量 9.87%，氮含量 17.83%.

### 製備例 10 (P-10, DPOM-DICY):

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (86g) 之氰胍 (DICY) 及 500 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)，先將溫度升高至 90℃ 開始攪拌，至 DICY 完全溶解，再加入 0.6g 醋酸鉀，然後慢慢加入 1 莫耳 (264g) 的 DPOM，等 DPOM 完全加入後，並將溫度升高至 168℃，再反應 8 小時，冷卻過濾，乾燥得 P-10 (P-10, DPOM-DICY)，軟化點 129~135℃，產率 98%，磷含量 9.34%，氮含量 16.87%.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 20 )

ii. 氰胍(Dicyandiamide)加成型含氮-磷基團硬化劑之製備  
製備例 11 (P-11, DOPO-DICY) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(86g)之氰胍(DICY)加至120℃攪拌至DICY完全溶解，然後慢慢加入1莫耳(216 g)的9,10-二氫-9-氧-10-磷菲10-氧化物

[9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, 簡稱DOPO]，等DOPO完全加入後，並將溫度升高至190℃，再反應4小時，冷卻得P-11 (P-11, DOPO-DICY)，軟化點137~143℃，產率96%，磷含量10.26%，氮含量18.54%。

製備例 12 (P-12, DPP-DICY) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(86g)之氰胍(DICY)先將溫度升高至120℃開始攪拌至DICY完全溶解，然後慢慢加入1莫耳(234 g)的亞磷酸二苯酯(diphenyl phosphite, 簡稱DPP)，等DPP完全加入後，並將溫度升高至190℃，再反應4小時，冷卻得P-4 (P-4, DPP-DICY)，軟化點134~138℃，產率96%，磷含量9.68%，氮含量17.50%。

iii. 具取代基三聚氰胺(Melamine)與氰胍(Dicyandiamide)型  
含氮-磷基團硬化劑之製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 21 )

## 製備例 13 (P-13, ODOPC-MA) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(126g)之三聚氰胺(MA)及500ml之N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，將溫度升高至120℃攪拌至MA完全溶解，然後慢慢加入1莫耳(251g)的[2-(6-氧化-6H-二苯駢<c,e><1,2>氧-磷醯-6-基)氯]  
[2-(6-oxid-6H-dibenz<c,e><1,2>oxa-phosphorin-6-yl)chloride，簡稱ODOPC]，等ODOPC完全加入後，並將溫度升高至170℃，再反應16小時，冷卻過濾，乾燥得P-13 (P-13, ODOPC-MA)，軟化點137~142℃，產率94%，磷含量9.10%，氮含量24.67%。

## 製備例 14 (P-14, DPC-MA) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的1000 ml四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入1莫耳(126g)之三聚氰胺(Melamine)及500 ml之N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，將溫度升高至120℃攪拌至MA完全溶解，然後慢慢加入1莫耳(253g)的二苯磷醯氯(diphenyl phosphoryl chloride，簡稱DPC)，等DPC完全加入後，並將溫度升高至168℃，再反應10小時，冷卻過濾，乾燥得P-14 (P-14, DPC-MA, MW558)，軟化點131~135℃，產率94%，磷含量9.05%，氮含量24.53%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 22 )

### 製備例 15 ( P-15, ODOPC-DICY ) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (86g) 之氰胍 (Dicyandiamide) 及 500 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)，先將溫度升高至 120℃ 攪拌至 DICY 完全溶解，然後慢慢加入 1 莫耳 (251g) 的 ODOPC，等 ODOPC 完全加入後，並將溫度升高至 170℃，再反應 8 小時，冷卻過濾，乾燥得 P-15 (P-15, ODOPC-DICY, MW515)，軟化點 134~139℃，產率 96%，磷含量 10.32%，氮含量 18.64%。

### 製備例 16 ( P-16, DPC-DICY ) :

在一裝有乾燥器的冷凝器，熱電偶溫度控制器，氮氣通入管和電動攪拌器的 1000 ml 四口分離式圓底燒瓶反應器中，加入 1 莫耳 (86g) 之氰胍 (Dicyandiamide) 及 500 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)，將溫度升高至 120℃ 攪拌至 DICY 完全溶解，然後慢慢加入 1 莫耳的 DPC (253g)，等 DPC 完全加入後，並將溫度升高至 170℃，再反應 8 小時，冷卻過濾，乾燥得 P-6 (P-6, DPC-DICY, MW519)，軟化點 127~132℃，產率 96%，磷含量 10.25%，氮含量 18.51%。

含磷基團環氧樹脂半固化物與固化物之製備

- i. 丙二酚環氧樹脂 (Bisphenol A epoxy resin) 與含磷丙二酚 (ODOPM-BPA) 反應形成半固化物 (Advanced epoxy

## 五、發明說明 ( 23 )

resin) 之製備

### 實施例 A (P-A)

在一裝置有氯化鈣乾燥管，冷凝器，氮氣通入管，熱電偶溫度控制器，抽真空裝置和電動攪拌器的 1 L 四口分離式圓底反應器中，加入 564 g 丙二酚環氧樹脂 (Bisphenol-A epoxy resin, 環氧當量 EEW=188)，以加熱包加熱至 110℃，同時加以攪拌並抽真空 (<100mmHg) 約 30 分鐘，以抽除環氧樹脂中微量的水分，將反應器恢復常壓並通入乾燥的氮氣。使溫度升高至 130℃ 後，加入 228g 的 P-1-A (ODOPM-BPA-A) 熔融攪拌均勻後再加入 500 ppm 的氯化乙基三酚基鎂 (ethyltriphenyl phosphonium chloride)，反應溫度爬升至 160℃，並在 160℃ 下反應 2 小時。反應物開始時的環氧基與酚基當量比為 3.0 : 1，得到固態環氧樹脂，其環氧當量為 396。

### 實施例 B (P-B)

以 P-1-B (ODOPM-BPA-B) 取代實施例 A 之 P-1-A 外，其餘的反應條件皆與實施例 A 相同，反應物開始時的環氧基與酚基當量比為 3.0 : 1，得到固態環氧樹脂，其環氧當量為 424。

### 實施例 C (P-C)

以 P-1-C (ODOPM-BPA-C) 取代實施例 A 之 P-1-A 外，其餘的反應條件皆與實施例 A 相同，反應物開始時的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 24 )

環氧基與酚基當量比為3.0：1，得到固態環氧樹脂，其環氧當量為453。

### 比較例 A：

以丙二酚 ( Bisphenol A ) 取代實施例 A 的 P-1-A 舉行半固化反應 ( advancement reaction )。反應物開始時，環氧基與酚基當量比為2.04：1，其餘的反應條件皆與實施例 A 相同，得到固態環氧樹脂，其環氧當量 ( EEW ) 為483。(對照)

### 比較例 B：

以四溴化丙二酚 ( tetrabromobisphenol A ) 取代實施例 A 的 P-1-A 舉行半固化反應 ( advancement reaction )。反應物開始時，環氧基與酚基當量比為2.58：1，其餘的反應條件皆與實施例 1 相同，得到固態環氧樹脂，其環氧當量 ( EEW ) 為483。(簡稱 TBBA)

### 比較例 C：

以雙 ( 3-羥苯基 ) 苯磷酸酯 [ bis ( 3-hydroxyphenyl ) phenyl phosphate，簡稱 BHPP ] 取代實施例 A 的 P-1-A 舉行半固化反應 ( advancement reaction )。反應物開始時，環氧基與酚基當量比為2.04：1，其餘的反應條件皆與實施例 A 相同，得到固態環氧樹脂，其環氧當量 ( EEW ) 為483。(簡稱 BHPP)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 25 )

## ii. 半固化環氧樹脂的完全固化

對實施例 A-C 與比較例 A-C 的半固化環氧樹脂，分別添加相等當量的酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde novolac, PN)，三聚氰胺-酚醛樹脂 (Melamine-Phenol-formaldehyde novolac, MPN) 及氰脲 (Dicyandiamide, DICY) 為硬化劑，加熱至 150℃ 呈熔融狀態，攪拌均勻後，倒入熱鋁模並在烘箱裡固化，170℃ 一小時又於 200℃ 二小時至完全固化。表一為固化物的耐熱性與機械性質的比較，表二則為 UL-94 難燃測試的結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(26)

26  
表一 熱裂解溫度、殘留灰量

半固化物	硬化劑	磷含量 (%)	Tg (°C)	5% 重量 損失, °C		10% 重量 損失, °C		快速昇溫 Tr (°C)				在700°C 殘餘灰量(%)	
				空氣	氮氣	空氣	氮氣	階段1 空氣	階段1 氮氣	階段2 空氣	階段2 氮氣	空氣	氮氣
對照	PN	0	110	417	423	445	441	466	474	634	—	2	15
P-A	PN	1.54	131	387	387	417	413	455	452	674	—	17	24
P-B	PN	2.20	120	377	383	407	401	444	441	590	597	20	26
P-C	PN	2.96	115	367	367	397	393	452	438	622	614	22	27
對照	MPN	0	125	393	407	417	427	474	478	623	—	1	16
P-A	MPN	1.67	143	367	377	387	397	438	450	633	—	15	20
P-B	MPN	2.36	140	357	367	377	387	415	435	641	585	18	22
P-C	MPN	2.97	136	347	347	367	369	397	415	662	612	21	25
對照	DICY	0	132	393	393	417	417	478	481	628	658	2	6
P-A	DICY	1.86	150	367	377	387	387	433	441	627	676	12	16
P-B	DICY	2.61	140	357	363	377	387	429	419	621	692	15	19
P-C	DICY	3.26	137	347	353	363	367	390	407	614	674	17	21
BHPP	PN	4.27	105	345	347	361	361	380	376	532	530	35	37
TBBA*	PN	17.72	124	361	363	365	367	386	380	—	—	10	23

\*溴含量

-: 未發現階段2快速昇溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

- 29 -

線 · 訂 · 裝

## 五、發明說明 ( 27 )

表二 UL-94難燃測試的結果

固化物試片	難燃元素(%)	平均燃燒時間 秒	濃 煙	垂 滴	等 級
PN對照	P ( 0.00%)	89	--	有	V-2
P-A-PN	P (1.54%)	18	-- --	無	V-
P-B-PN	P (2.20%)	0	-- --	無	V-0
P-C-PN	P (2.96%)	0	-- --	無	V-0
MPN對照	P/N ( 0.00/3.11%)	36	+	無	V-2
P-A-MPN	P/N (1.67/3.93%)	2	-- --	無	V-0
P-B-MPN	P/N (2.36/3.71%)	0	-- --	無	V-0
P-C-MPN	P/N (2.97/3.11%)	0	-- --	無	V-0
DICY對照	P/N ( 0.00/2.78%)	52	+	無	V-2
P-A-DICY	P /N (1.86/3.36%)	0	-- --	無	V-0
P-B-DICY	P /N (2.61/3.14%)	0	-- --	無	V-0
P-C-DICY	P /N(3.26/2.96%)	0	-- --	無	V-0
TBBA/PN	Br (17.72%)	1	++	有	V-0
BHPP/PN	P (4.27%)	0	-- --	無	V-0

++：濃煙

+：淡煙

--：微煙

-- --：無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 28 )

從表一、表二的結果可看出，具有本發明之含磷基團環氧樹脂固化物，乃將含磷之 ODOPM 導入 BPA 結構中，可直接製備成結構與傳統 BPA 環氧樹脂半固化物相似之含磷難燃環氧樹脂半固化物，經固化形成之環氧樹脂固化物，難燃效果特優，燃燒時無垂滴以及產生黑煙的現象，非常適合為電路板的材料。

以含磷及氮-磷硬化劑完全固化環氧樹脂

i. 以 P-1~P-16 作為環氧樹脂硬化劑完全固化環氧樹脂  
實施例 1~16

以不同的含磷及氮-磷基團的硬化劑 (P1-A, P2~P16) 作為甲基酚醛環氧樹脂 (Cresol formaldehyde novolac epoxy resin, CNE) 的硬化劑 (實施例 1~16)。CNE 與上述硬化劑混合均勻，環氧基與酚基或胺當量比為 1:1，並添加 0.2% 的三苯基磷 (triphenylphosphine) 為催化劑，在研鉢中磨成粉末狀並攪拌均勻，並以此粉末填滿模具，於 50kg/cm<sup>2</sup> 壓力，150°C 下固化 1 小時，於 170°C、2 小時，再於 200°C 3 小時，得到固化產物。

比較例 1：

以酚醛樹脂 (Phenol formaldehyde novolac, PN) 取代實施例 1 的 ODOPM-BPA-A (P-1-A) 與甲基酚醛環氧樹脂 (CNE) 舉行固化反應，得固化產物。



## 五、發明說明 ( 29 )

### 比較例 2：

以四溴化丙二酚(TBBA, tetrabromobisphenol A)取代實施例1的 ODOPM-BPA-A (P-1-A)甲基酚醛環氧樹脂(CNE)與舉行固化反應,得固化產物.

### 比較例 3：

以雙(3-羥苯基)苯磷酸酯[BHHP]取代實施例1的 ODOPM-BPA-A (P-1-A)與甲基酚醛環氧樹脂(CNE)舉行固化反應,得固化產物.

### 比較例 4：

以氰脲(DICY)取代實施例1的 ODOPM-BPA-A (P-1-A)與甲基酚醛環氧樹脂(Cresol formaldehyde novolac epoxy resin, CNE)舉行固化反應,得固化產物.

### 比較例 5：

以三聚氰胺(MA)取代實施例1的 ODOPM-BPA-A (P-1-A)與甲基酚醛環氧樹脂(Cresol formaldehyde novolac epoxy resin, CNE)舉行固化反應,得固化產物.

### 比較例 6：

以丙二酚(Bisphenol A, BPA)取代實施例1的 ODOPM-BPA-A (P-1-A)與甲基酚醛環氧樹脂(CNE)舉行固化反應,得固化產物.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 30 )

### 比較例 7：

以二胺基二苯甲烷(diaminodiphenylmethane, DDM)取代實施例 1 的 ODOPM-BPA-A (P-1-A)與甲基酚醛環氧樹脂(CNE)舉行固化反應,得固化產物。

### 比較例 8：

以二胺基二苯磺(diaminodiphenyl sulfone, DDS)取代實施例 1 的 ODOPM-BPA-A (P-1-A)與甲基酚醛環氧樹脂(CNE)舉行固化反應,得固化產物。

比較實施例 1~16,比較例 1~8 所得固化物的動態機械性質(表三)熱裂解溫度、殘留灰量%(表四),以及 UL-94 難燃測試結果(表五)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 31 )

表三 動態機械性質

樣品	硬化劑	玻璃轉移溫度 (TG, °C)	彈性率 50°C, dyne/cm
實施例 1	P-1	154	6.9
實施例 2	P-2	142	7.3
實施例 3	P-3	232	7.8
實施例 4	P-4	186	7.1
實施例 5	P-5	243	8.3
實施例 6	P-6	202	7.4
實施例 7	P-7	226	8.1
實施例 8	P-8	178	7.2
實施例 9	P-9	208	8.1
實施例 10	P-10	186	7.1
實施例 11	P-11	223	8.5
實施例 12	P-12	189	7.8
實施例 13	P-13	224	8.3
實施例 14	P-14	181	7.2
實施例 15	P-15	225	8.3
實施例 16	P-16	187	7.5
比較例 1	PN	176	7.2
比較例 2	TBBA	120	6.1
比較例 3	BHPP	125	6.8
比較例 4	DICY	243	8.1
比較例 5	MA	211	8.1
比較例 6	BPA	150	6.8
比較例 7	DDM	238	8.5
比較例 8	DDS	242	8.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 32 )

表四 熱裂解分析

樣品	硬化劑	10% 損失， ℃	最大裂解溫度， ℃	在 700℃ 殘餘 灰量 (%)
實施例 1	P-1	383	413	32
實施例 2	P-2	471	405	31
實施例 3	P-3	373	398	42
實施例 4	P-4	371	395	39
實施例 5	P-5	387	401	40
實施例 6	P-6	381	401	38
實施例 7	P-7	387	421	37
實施例 8	P-8	385	413	34
實施例 9	P-9	387	421	42
實施例 10	P-10	381	403	40
實施例 11	P-11	395	429	38
實施例 12	P-12	389	403	36
實施例 13	P-13	391	411	38
實施例 14	P-14	385	403	35
實施例 15	P-15	395	429	42
實施例 16	P-16	383	413	39
比較例 1	PN	427	473	29
比較例 2	TBBA	387	407	34
比較例 3	THPP	393	409	37
比較例 4	DICY	418	468	12
比較例 5	MA	395	441	12
比較例 6	BPA	417	446	15
比較例 7	DDM	413	422	30
比較例 8	DDS	417	438	28

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 33 )

表五 UL-94難燃測試的結果

樣品	硬化劑	溴或磷含量	燃燒時間，秒	垂滴	濃煙	等級
實施例1	P-1	P (3.62)	0	無	無	V-0
實施例2	P-2	P (3.54)	0	無	無	V-0
實施例3	P-3	P/N(3.75/3.39)	0	無	無	V-0
實施例4	P-4	P/N(3.67/3.31)	0	無	無	V-0
實施例5	P-5	P/N(3.54/3.19)	0	無	無	V-0
實施例6	P-6	P/N(3.47/3.13)	0	無	無	V-0
實施例7	P-7	P/N(2.29/6.20)	0	無	無	V-0
實施例8	P-8	P/N(2.25/6.11)	0	無	無	V-0
實施例9	P-9	P/N(3.38/6.09)	0	無	有	V-0
實施例10	P-10	P/N(3.32/6.01)	0	無	無	V-0
實施例11	P-11	P/N(2.38/4.30)	0	無	無	V-0
實施例12	P-12	P/N(2.35/4.24)	0	無	無	V-0
實施例13	P-13	P/N(2.31/6.27)	0	無	無	V-0
實施例14	P-14	P/N(2.30/6.25)	0	無	無	V-0
實施例15	P-15	P/N(3.44/6.22)	0	無	無	V-0
實施例16	P-16	P/N(3.43/6.19)	0	無	無	V-0
比較例1	PN	0	86	有	無	V-2
比較例2	TBBA	Br (21.19)	0	有	有	V-0
比較例3	BHPP	P (4.20)	0	無	無	V-0
比較例4	DICY	N (6.32)	46	有	有	V-2
比較例5	MA	N (6.31)	32	無	有	V-2
比較例6	BPA	0	91	有	有	V-2
比較例7	DDM	N (2.81)	83	有	有	V-2
比較例8	DDS	N (2.67)	78	有	有	V-2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 34 )

由表三可看出具有本發明的含磷基團環氧樹脂固化物，其Tg不但較傳統使用難燃四溴化丙二酚為硬化劑者高60℃以上，而且由表四可看出熱穩定性、殘留灰量也比含四溴化丙二酚者高。由表五可看出含磷及氮-磷共乘具有非常好的難燃效果，而且不會有黑煙之產生，適合於半導體封裝材料之用。

從表三、表四、表五的結果可看出，本發明(一)將一種難燃的反應性含磷剛硬基團鍵結於丙二酚(Bisphenol-A, BPA)，二胺基二苯甲烷(Diamonodiphenyl methane, DDM)及二胺基二苯砜(Diaminodiphenyl sulfone, DDS)形成新穎含磷及氮-磷環氧樹脂硬化劑，並使用來硬化環氧樹脂成難燃環氧樹脂固化物。(二)將一種難燃的反應性含磷剛硬基團先鍵結三聚氰胺(melamine)及氰胍(dicyandiamide)形成新穎含氮-磷多官能環氧樹脂硬化劑，並使用來硬化環氧樹脂形成難燃環氧樹脂固化物。本發明的難燃環氧樹脂固化物不只具有較高的燃燒殘渣量，而且具有相當高的玻璃轉移溫度以及極佳的難燃效果，同時燃燒時無垂滴以及產生黑煙的現象，非常適合為半導體封裝的材料。

### ii.以含磷丙二酚(P-1-A)作為環氧樹脂硬化劑

為了求得最適量的磷含量比率，本發明另選擇不同量的P-1-A (ODOPM-BPA-A)與丙二酚(Bisphenol-A, BPA)混合作為甲基酚醛環氧樹脂(Cresol formaldehyde novolac

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 35 )

epoxy resin, CNE)的硬化劑。硬化劑為P-1-A/BPA的不同重量比(0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0)的混合物。CNE與上述硬化劑混合均勻,環氧基與酚基當量比為1:1,並添加0.2%的三苯基磷(triphenylphosphine)為催化劑,在研鉢中磨成粉末狀並攪拌均勻,並以此粉末填滿模具,於50kg/cm<sup>2</sup>壓力,150℃下,固化1小時,於170℃、2小時,再於200℃、3小時,得到固化產物。

比較例則是一般常用的四溴化丙二酚(tetrabromobisphenol A)與PN的不同重量比混合物(25/75, 75/25, 100/0)為硬化劑,同樣狀況下得到固化物試片,並比較其熱裂解溫度、殘留灰量(表六),以及(UL-94難燃測試結果)(表七)。

由表六可看出具有本發明的含磷環氧樹脂固化物(P-1),因具有DOPO的結構使得其T<sub>g</sub>比含四溴化丙二酚者高出30℃左右,而且含磷環氧樹脂固化物之熱裂解溫度、殘留灰量也比含四溴化丙二酚者高出甚多,由表六可看出1.13%的磷,具有11.92%溴的難燃效果,而且含磷基團環氧樹脂固化物均不會有黑煙之產生,非常適合於半導體封裝材料之用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

# 五、發明說明(36)

36

表六 熱裂解溫度及殘留灰量的測試結果

固化物試片	難燃元素 磷含量(%)	Tg(°C)	5% 重量 損失, °C		10% 重量 損失, °C		快速昇溫 Tr (°C)				在700°C 殘餘灰量(%)	
			空氣	氮氣	空氣	氮氣	階段1 空氣	階段1 氮氣	階段2 空氣	階段2 氮氣	空氣	氮氣
P-1-A/BPA (0/100)	0	150	407		421	417	436	446	—	—	4	15
P-1-A/BPA (25/75)	1.13	142	397	397	413	413	435	440	—	—	8	21
P-1-A/BPA (50/50)	2.08	146	383	387	405	401	425	435	620	—	15	24
P-1-A/BPA (75/25)	2.91	151	363	367	393	393	416	421	610	—	21	27
P-1-A/BPA (100/0)	3.62	154	357	353	393	383	412	413	561	567	28	32
TBBA/PN (25/75)	6.39	130	371	381	379	383	385	393	—	—	5	16
TBBA/PN (50/50)	11.92	127	369	377	379	387	385	395	—	—	7	17
TBBA/PN (75/25)	16.82	124	363	367	369	391	387	401	—	—	10	23
TBBA/PN (100/0)	21.29	121	367	369	371	395	391	407	—	—	12	25

—: 未發現階段2快速昇溫



## 五、發明說明 ( 37 )

表七 UL-94難燃測試的結果

固化物試片		平均燃燒 時間，秒	濃煙	垂滴	等級
P-1-A/BPA	P%				
0/100	0	91	+	有	V-2
25/75	1.13	8	+	無	V-0
50/50	2.08	0	-- --	無	V-0
75/25	2.91	0	-- --	無	V-0
100/0	3.92	0	-- --	無	V-0
TBBA/PN	Br%				
25/75	6.39	20	++	有	V-1
50/50	11.92	6	++	有	V-0
75/25	16.82	0	+	無	V-0
100/0	21.19	0	--	無	V-0

++: 濃煙      +: 淡煙      --: 微煙      -- -: 無

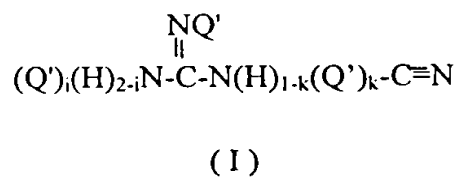
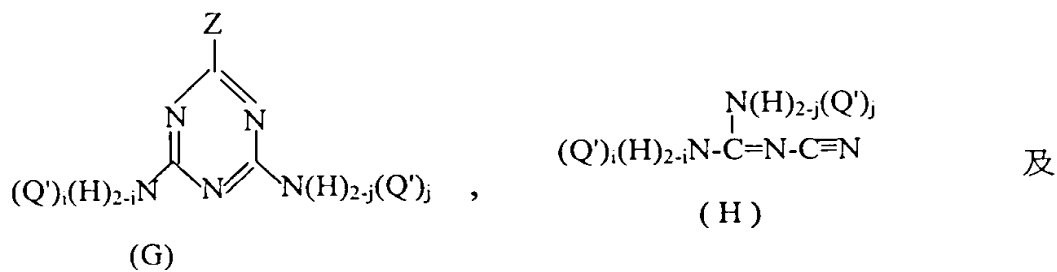
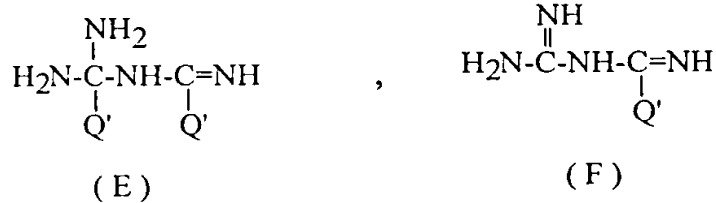
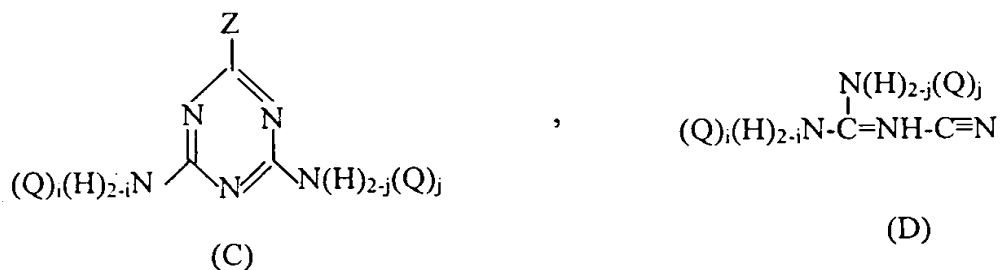
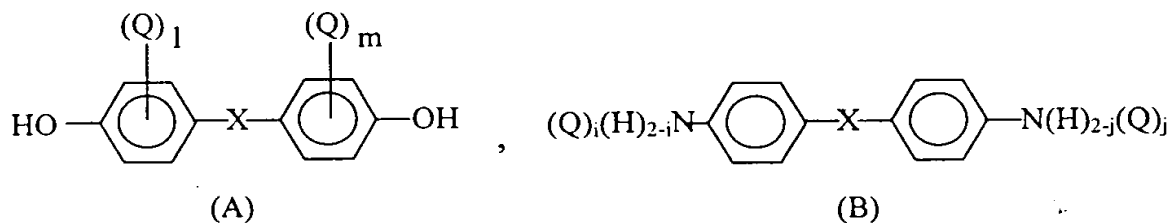
本發明已經配合上述具體實施例被描述，熟悉本項技藝人士將可基於以上描述作出多種變化。本發明的範圍包括界定於下列申請專利範圍及其精神內的該等變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

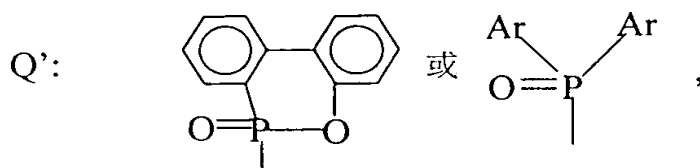
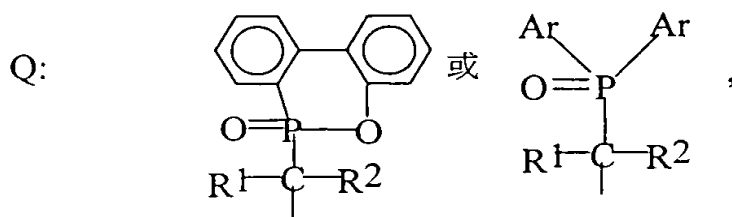
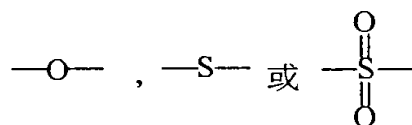
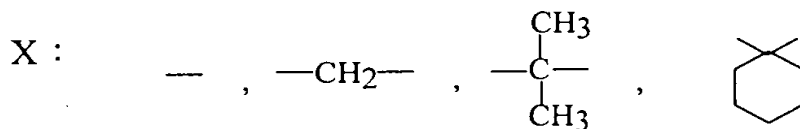
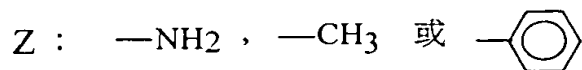
## 六、申請專利範圍

1. 一種含磷化合物，其具有一選自下列(A)至(I)式所組成族群的化學結構：

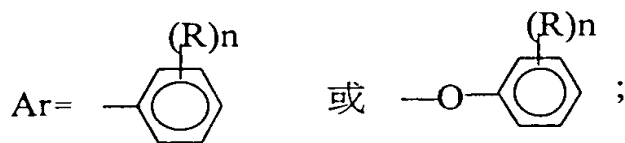


## 六、申請專利範圍

其中  $l$  及  $m$  分別為 0, 1 或 2, 且  $l + m > 0$ ;  $i$  及  $j$  分別為 0, 1 或 2, 且  $0 < i + j < 4$ ;  $k$  為 0 或 1, 且  $i + k < 3$ ;



其中  $R^1$  及  $R^2$  分別為 H, C1~C18 直鏈或支鏈烷基, C6~C18 的芳香基, 取代芳香基, 芳香甲基, 取代芳香甲基;



其中  $R =$  C1~C4 烷基或 C6~C18 芳香基; 及  $n$  為 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

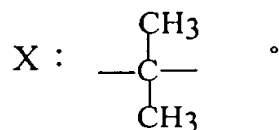
## 六、申請專利範圍

至 5 的整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其具有式 (A) 的化學結構。

3. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其中  $R^1$  及  $R^2$  為 H，及  $n$  為 0。

4. 如申請專利範圍第 3 項的含磷化合物，其中

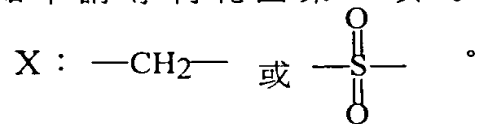


5. 如申請專利範圍第 4 項的含磷化合物，其中 Ar 為苯氧基。

6. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其具有式 (B) 的化學結構。

7. 如申請專利範圍第 6 項的含磷化合物，其中  $R^1$  及  $R^2$  為 H，及  $n$  為 0。

8. 如申請專利範圍第 7 項的含磷化合物，其中



9. 如申請專利範圍第 8 項的含磷化合物，其中  $i$  及  $j$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

爲 0 或 1。

10. 如申請專利範圍第 9 項的含磷化合物，其中 Ar 爲苯氧基。

11. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其具有式 (C) 的化學結構。

12. 如申請專利範圍第 11 項的含磷化合物，其中  $R^1$  及  $R^2$  爲 H，及 n 爲 0。

13. 如申請專利範圍第 12 項的含磷化合物，其中

Z:  $-\text{NH}_2$ 。

14. 如申請專利範圍第 13 項的含磷化合物，其中 i 及 j 爲 0 或 1。

15. 如申請專利範圍第 14 項的含磷化合物，其中 Ar 爲苯氧基。

16. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其具有式 (D) 的化學結構。

17. 如申請專利範圍第 16 項的含磷化合物，其中  $R^1$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 六、申請專利範圍

及  $R^1$  爲 H，及  $n$  爲 0。

18. 如申請專利範圍第 17 項的含磷化合物，其中  $i$  及  $j$  爲 0 或 1。

19. 如申請專利範圍第 18 項的含磷化合物，其中 Ar 爲苯氧基。

20. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其具有式 (E) 或 (F) 的化學結構。

21. 如申請專利範圍第 20 項的含磷化合物，其中  $n$  爲 0。

22. 如申請專利範圍第 21 項的含磷化合物，其中 Ar 爲苯氧基。

23. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其具有式 (G) 的化學結構。

24. 如申請專利範圍第 23 項的含磷化合物，其中  $n$  爲 0。

25. 如申請專利範圍第 24 項的含磷化合物，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

Z:  $\text{—NH}_2$ 。

26. 如申請專利範圍第 25 項的含磷化合物，其中 i 及 j 為 0 或 1。

27. 如申請專利範圍第 26 項的含磷化合物，其中 Ar 為苯基。

28. 如申請專利範圍第 1 項的含磷化合物，其具有式 (H) 或 (I) 的化學結構。

29. 如申請專利範圍第 28 項的含磷化合物，其中 n 為 0。

30. 如申請專利範圍第 29 項的含磷化合物，其中 i 及 j 為 0 或 1，及 k 為 0。

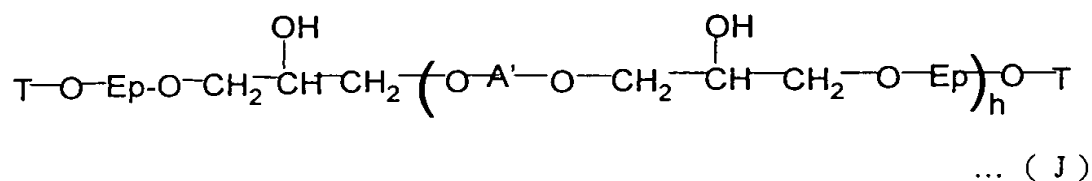
31. 如申請專利範圍第 30 項的含磷化合物，其中 Ar 為苯基。

32. 一種具有含磷基團的難燃環氧樹脂半固化物 (Advanced epoxy resin) 與固化物 (cured epoxy resin)，其具有下列化學結構式 (J)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

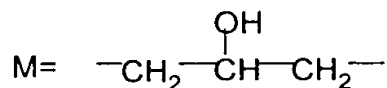
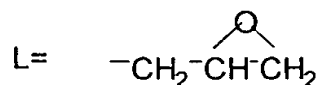
## 六、申請專利範圍



式中：

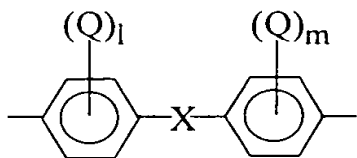
$0 < h < 10$  的整數；

$T = L$  或  $M$ ，其中



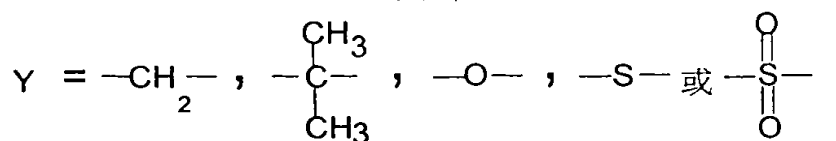
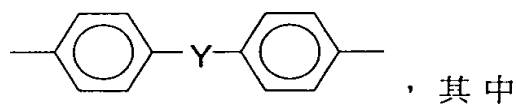
當  $T = L$  時，式 (J) 為環氧樹脂半固化物，當  $T = M$  時，式 (J) 為環氧樹脂固化物；

$A'$  為



其中  $Q =$ ， $X$ ， $l$  及  $m$  的定義同申請專利範圍第 1 項；

$Ep$  為



或  $Ep$  為具有下式之酚醛清漆環氧樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

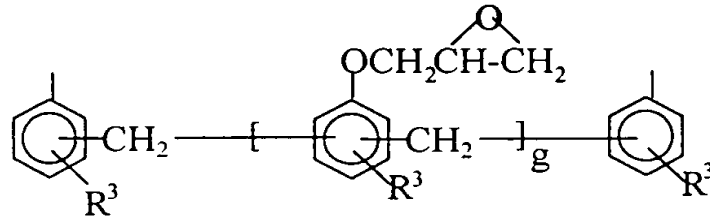
裝

訂

線

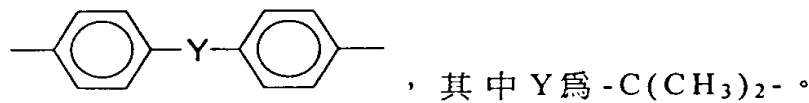


## 六、申請專利範圍

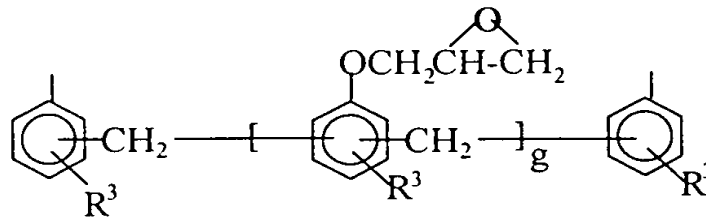


其中  $R^3$  為氫或  $CH_3$  上，及  $g$  為 1 至 6 的整數。

33. 如申請專利範圍第 32 項的難燃環氧樹脂半固化物與固化物，其中  $E_p$  為



34. 如申請專利範圍第 32 項的難燃環氧樹脂半固化物與固化物，其中  $E_p$  為具有下式之酚醛清漆環氧樹脂



其中  $R^3$  為  $CH_3$ 。

35. 如申請專利範圍第 32 項的難燃環氧樹脂半固化物與固化物，其中  $R^1$  及  $R^2$  為  $H$ ，及  $n$  為 0。

36. 如申請專利範圍第 32 項的難燃環氧樹脂半固化物與固化物含磷化合物，其中